

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 23 JUL 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr

BEST AVAILABLE COPY



INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 W / 260899

REMISE DES FEUILLES

DATE

75 INPI PARIS

LIEU

0210565

N° D'ENREGISTREMENT

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE

PAR L'INPI

26 AOUT 2002

Vos références pour ce dossier

(facultatif) B 14144.3 SL (BD 1445)

**1** NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE  
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

BREVATOME

3 rue du Docteur Lancereaux

75008 PARIS

Confirmation d'un dépôt par télécopie

☐ N° attribué par l'INPI à la télécopie

**2** NATURE DE LA DEMANDE

Cochez l'une des 4 cases suivantes

Demande de brevet



Demande de certificat d'utilité



Demande divisionnaire



*Demande de brevet initiale*

N°

Date

\_\_\_/\_\_\_/\_\_\_

*ou demande de certificat d'utilité initiale*

N°

Date

\_\_\_/\_\_\_/\_\_\_

Transformation d'une demande de

brevet européen *Demande de brevet initiale*



N°

Date

\_\_\_/\_\_\_/\_\_\_

**3** TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

PROCEDE DE SOUDAGE D'UNE SURFACE POLYMERE AVEC UNE SURFACE CONDUCTRICE OU SEMI-  
CONDUCTRICE ET SES APPLICATIONS.

**4** DÉCLARATION DE PRIORITÉ  
OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE  
LA DATE DE DÉPÔT D'UNE  
DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE

Pays ou organisation

Date \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_

N°

Pays ou organisation

Date \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_

N°

Pays ou organisation

Date \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_

N°

☐ S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

**5** DEMANDEUR

☐ S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

Nom ou dénomination sociale

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

Prénoms

Forme juridique

Etablissement public de caractère Scientifique, Technique et Industriel

N° SIREN

Code APE-NAF

Adresse

Rue

31-33 rue de la Fédération

Code postal et ville

75752 PARIS 15ème

Pays

FRANCE

Nationalité

FRANCAISE

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

26 AOÛT 2002

(Réserve à l'INPI)

REMISE DES PAGES  
DATE

INPI PARIS

0210565

LIEU

N° D'ENREGISTREMENT  
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DS 540 W / 260899

Vos références pour ce dossier :  
(facultatif)

B 14144.3 SL (BD 1445)

**6 MANDATAIRE**

Nom

AUDIER

Prénom

Philippe

Cabinet ou Société

BREVATOME  
422.5/S002N° de pouvoir permanent et/ou  
de lien contractuel

7068 du 12.06.98

Adresse

Rue

3 rue du Docteur Lancereaux

Code postal et ville

75008 PARIS

N° de téléphone (facultatif)

01.53.83.94.00

N° de télécopie (facultatif)

01.45.63.83.33

Adresse électronique (facultatif)

brevets.patents@brevaalex.com

**7 INVENTEUR (S)**

Les inventeurs sont les demandeurs

☐ Oui☒ Non

Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée

**8 RAPPORT DE RECHERCHE**

Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)

Établissement immédiat  
ou établissement différé☒☐

Paiement échelonné de la redevance

Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques

☐ Oui☐ Non**9 RÉDUCTION DU TAUX  
DES REDEVANCES**

Uniquement pour les personnes physiques

☐ Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition)☐ Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite»,  
indiquez le nombre de pages jointes**10 SIGNATURE DU DEMANDEUR  
OU DU MANDATAIRE**  
(Nom et qualité du signataire)

P. AUDIER

422-5 S/002

VISA DE LA PRÉFECTURE  
OU DE L'INPI

L. GUICHET

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

PROCEDE DE SOUDAGE D'UNE SURFACE POLYMERE AVEC UNE  
SURFACE CONDUCTRICE OU SEMI-CONDUCTRICE ET SES  
APPLICATIONS

5

## DESCRIPTION

## Domaine technique

La présente invention se rapporte à un  
procédé permettant de souder une surface polymère avec  
10 une surface conductrice ou semi-conductrice ainsi  
qu'aux applications de ce procédé.

Par "surface polymère", on entend une  
surface constituée d'un polymère et correspondant à  
tout ou partie de la surface d'un objet qui peut-être,  
15 soit exclusivement constitué de ce polymère, soit formé  
d'un ou plusieurs autres matériaux et dont au moins une  
partie de la surface est constituée dudit polymère.  
Notamment, l'objet peut être un objet comprenant une  
zone conductrice ou semi-conductrice de l'électricité  
20 et dont la surface est constituée d'un polymère.

Par "surface conductrice ou semi-  
conductrice", on entend une surface constituée d'un  
matériau conducteur ou semi-conducteur de l'électricité  
et correspondant à tout ou partie de la surface d'un  
25 objet qui peut être, soit exclusivement constitué de ce  
matériau conducteur ou semi-conducteur, soit formé d'un  
ou plusieurs autres matériaux et dont au moins une  
partie de la surface est constituée dudit matériau  
conducteur ou semi-conducteur.

30 Le procédé selon l'invention est bien  
évidemment susceptible de trouver une application dans  
tous les domaines où il est nécessaire de solidariser

un polymère, et en particulier un polymère thermofusible, avec une surface conductrice ou semi-conductrice de l'électricité.

A titre d'exemple, on peut citer le domaine  
5 des matériaux composites tels qu'utilisés dans les industries aérospatiale, aéronautique et automobile, où le procédé selon l'invention peut permettre, par exemple, de remédier aux problèmes d'écaillage des peintures et des revêtements servant à protéger des  
10 pièces contre la corrosion. On peut également citer le domaine biomédical où le procédé selon l'invention peut être utile, par exemple, pour recouvrir du matériel médical ou chirurgical implantable comme des endoprothèses vasculaires ou "stents", des guides  
15 d'anévrisme, des guides de cathéter, des stimulateurs cardiaques, des prothèses de hanche, des électrodes d'implants cochléaires, des implants dentaires ou encore des électrodes d'électrophysiologie, par des matériaux biocompatibles propres à assurer une  
20 libération contrôlée de substances biologiquement actives.

Mais, le procédé selon l'invention peut également trouver une application dans les domaines où il est nécessaire de réaliser une fixation mécanique  
25 solide entre deux objets présentant des zones conductrices ou semi-conductrices de l'électricité, et notamment lorsque la fixation doit être effectuée au niveau de ces zones. En particulier, le procédé objet de l'invention peut présenter une grande utilité dans  
30 le cas où il est souhaitable que la fixation soit réalisée à des températures inférieures à celles

nécessaires pour effectuer une soudure thermique directe, que ce soit pour des raisons techniques (comme la sensibilité des matériaux à la chaleur) ou économiques, ou encore lorsque la fixation est prévue pour se faire par l'intermédiaire d'une liaison souple. De telles contraintes sont très présentes dans l'assemblage des éléments sensibles constitutifs des micro-systèmes comme les micro-capteurs, et en particulier dans l'assemblage réalisé par la technologie dite de "connectique par bille polymère" encore connue sous la terminologie anglo-saxonne "polymer flip chip" (PFC).

#### Etat de la technique antérieure

La solidarisation d'un matériau organique, et notamment d'un polymère, avec un matériau conducteur ou semi-conducteur de l'électricité pose un certain nombre de difficultés.

En effet, les matériaux organiques présentent des états de surface localisés : en termes chimiques, on dit qu'ils possèdent des groupements fonctionnels. En ce sens, faire de la chimie sur une surface polymère est "simple" dans la mesure où il s'agit de faire réagir ensemble des groupements fonctionnels et, donc, de tirer partie de l'expérience acquise en chimie organique. Par contre, la surface des matériaux conducteurs ou semi-conducteurs est faite d'états électroniques délocalisés (en dehors des défauts de surface) : en termes chimiques, la notion même de groupements fonctionnels disparaît et on ne peut plus appliquer à la chimie de surface des

matériaux conducteurs ou semi-conducteurs l'expérience acquise en chimie organique.

De ce fait, parmi les solutions proposées, il y a, en premier lieu, celles qui consistent à doter la surface du matériau conducteur ou semi-conducteur de groupements fonctionnels organiques de manière à ce que ce matériau puisse être solidarisé avec le matériau organique par une réaction chimique.

Ceci peut, par exemple, être obtenu en induisant la formation sur cette surface de couches d'oxydes ou d'hydroxydes sur lesquelles il est ensuite possible de faire réagir des groupements fonctionnels complémentaires comme des groupements isocyanates (EP-A-1 110 946 [1]), siloxanes (WO-A-00/51732 [2]) ou chlorures d'acide (FR-A-2 781 232 [3]), ou en utilisant des agents de couplage bi-fonctionnels ou encore des agents primaires chimiques d'adhésion tel que le  $\gamma$ -amino propyl triméthoxy silane (E.P. PLUEDDMANN, in FUNDAMENTALS OF ADHESION, Ed. L.H. Lee, p. 269, Plenum Press, New-York, 1990 [4]).

On peut également prétraiter la surface du matériau conducteur ou semi-conducteur de façon à y créer des groupements fonctionnels présentant une réactivité supérieure à celle des couches d'oxydes et hydroxydes précédemment mentionnées, en vue d'obtenir plus rapidement une réaction avec le matériau polymère. Il peut notamment s'agir de groupements fonctionnels instables, formés de façon transitoire, comme des radicaux générés par une oxydation brutale de ladite surface, soit par voie chimique, soit par irradiation.

Ainsi, par exemple, US-A-6,022,597 [5] propose d'exposer la surface à un réactif présentant des groupements générateurs d'azote (groupements azides par exemple) et de bombarder cette surface par des particules (ions, électrons, protons, ...) pour transformer les groupements générateurs d'azote en groupements nitrènes aptes à réagir ensuite avec un grand nombre de groupements fonctionnels organiques.

Le brevet US n° 6,287,687 [6] propose de fonctionnaliser une surface en lui appliquant un traitement plasma dans lequel le gaz de plasma contient un monomère susceptible de polymériser ou de copolymériser avec d'autres composés polymérisables sous l'effet d'une irradiation.

Le brevet US n° 4,421,569 [7] prévoit, lui, de fonctionnaliser une surface en y appliquant une suspension aqueuse comprenant un monomère précurseur d'un polymère, un prépolymère, des sels métalliques et un catalyseur, les sels métalliques servant à oxyder ladite surface de manière à y créer des radicaux susceptibles d'initier les réactions de polymérisation du monomère et du prépolymère.

La surface du matériau conducteur ou semi-conducteur peut encore être fonctionnalisée par l'intermédiaire de radicaux que l'on fait réagir par irradiation aux ions lourds (US-A-6,306,975 [8]), par voie thermique (WO-A-98/49206 [9]) ou encore par voie photochimique comme décrit dans WO-A-99/16907 [10].

Tous ces procédés reposent sur la volonté de créer des liaisons chimiques les plus fortes possibles et, notamment, des liaisons covalentes à



l'interface matériau organique/matériau conducteur ou semi-conducteur. D'une manière générale, ils présentent le double inconvénient d'utiliser des réactifs chimiques et/ou des opérations d'activation complexes et coûteuses, et d'exiger une optimisation de protocoles opératoires souvent longs, les réactions chimiques de surface se produisant, en effet, à des vitesses notablement plus faibles que leurs équivalents en solution.

Par ailleurs, les procédés mettant en œuvre des réactions de polymérisation initiées à partir de la surface d'un matériau ne permettent pas d'évacuer, en fin de réaction, les initiateurs, ni certains monomères n'ayant pas réagi. Or, nombre de ces composés sont toxiques, parce que réactifs, ce qui rend ce type de procédés impropre à une utilisation dans le domaine biomédical.

De plus, dans la mesure où le matériau devant être fixé sur les groupements fonctionnels promus à la surface du matériau conducteur ou semi-conducteur joue lui-même le rôle de réactif chimique, il est souvent nécessaire de le modifier chimiquement pour lui adjoindre des groupements complémentaires à ceux présents sur ladite surface, ce qui ajoute encore, aux protocoles opératoires, au moins une étape supplémentaire et en grève sensiblement le coût.

Un autre type de solutions consiste, non plus à créer des liaisons chimiques à l'interface matériau organique/matériau conducteur ou semi-conducteur, mais à former, sur la surface conductrice ou semi-conductrice, une couche du matériau organique

qui soit insoluble dans la plupart des solvants connus, en tablant sur le fait que les forces physiques en présence sont suffisantes pour garantir l'adhésion de ce matériau organique sur ladite surface, pour autant  
5 que l'interface soit stable.

Ceci peut être obtenu notamment en réticulant le matériau organique pendant ou après son dépôt sur la surface du matériau conducteur ou semi-conducteur, ce dépôt pouvant être effectué par  
10 centrifugation ou "spin-coating", ou par trempage ou "dip-coating".

Cette voie est utilisée dans le domaine biomédical, par exemple pour recouvrir des stents par des réservoirs polymériques de molécules actives, qui  
15 sont ensuite stabilisés par réticulation de fibrine (EP-A-0 701 802 [11]) ou d'un agent chimique de réticulation (WO-A-98/32474 [12]), ainsi que dans le domaine des micro-systèmes pour réaliser des plots de polymères servant à l'assemblage mécanique de micro-  
20 structures par la technologie PFC, ou encore à l'encapsulation de micro-systèmes (US-A-6,335,571 [13]).

Cependant, elle présente l'inconvénient majeur d'aboutir, du fait de l'absence de liaisons  
25 d'interface entre le matériau organique et le matériau conducteur ou semi-conducteur, à des assemblages qui sont mécaniquement peu solides, surtout lorsqu'ils sont soumis à des contraintes du type vibrations, torsions ou analogues, en particulier au niveau de l'interface  
30 matériau organique/matériau conducteur ou semi-conducteur.

Même si la technologie PFC se développe considérablement, de nombreux assemblages sont encore réalisés par la technologie dite de "connectique par bille d'indium" ou "flip chip", qui utilise des billes  
5 fusibles métalliques à base de plomb et d'indium (FR-A-2 780 200 [14]). Ce type d'assemblages nécessite en général des températures de soudure élevées et produit également des jonctions mécaniquement fragiles parce que cassables sous contraintes.

10 Enfin, il convient de souligner que, dans le cas de l'assemblage de micro-structures, aucun des procédés ci-dessus évoqués n'est adapté à une utilisation sur des zones conductrices ou semi-conductrices restreintes. En effet, qu'il s'agisse  
15 d'une fixation par l'intermédiaire de réactions chimiques de surface, de polymères réticulés ou de billes fusibles, il est nécessaire de recourir dans tous les cas, lors d'au moins une étape, à un procédé de dépôt conforme à la topologie des zones conductrices  
20 ou semi-conductrices comme l'utilisation de robots dispenseurs aptes à venir pipeter à l'endroit voulu une solution de polymère ou encore des opérations d'ablation par laser propres à enlever de la surface une couche de polymère ayant été déposée de manière  
25 uniforme.

Il résulte de ce qui précède qu'il existe un réel besoin de disposer d'un procédé qui permette de fixer solidement un matériau polymère à une surface conductrice ou semi-conductrice tout en étant exempt  
30 des inconvénients présentés par les différents procédés proposés à ce jour pour réaliser une telle fixation.

**Exposé de l'invention**

La présente invention permet de répondre à  
5 ce besoin en fournissant un procédé de soudage d'une  
surface polymère avec une surface conductrice ou semi-  
conductrice, lequel procédé est caractérisé en ce qu'il  
comprend :

- a) l'électro-greffage d'un film organique  
10 sur la surface conductrice ou semi-conductrice, puis
- b) une opération de soudage de la surface  
polymère avec la surface conductrice ou semi-  
conductrice ainsi greffée.

Au sens de la présente invention, on entend  
15 par "électro-greffage" d'un film organique sur une  
surface conductrice ou semi-conductrice, une opération  
qui consiste à mettre cette surface au contact d'au  
moins un précurseur de ce film organique et à induire,  
par application d'un ou plusieurs balayages de  
20 potentiel électrique, l'accrochage par liaisons  
covalentes de ce précurseur à ladite surface et,  
partant, la formation d'un film organique.

L'accrochage du précurseur sur la surface  
conductrice ou semi-conductrice peut, lorsque ce  
25 dernier s'y prête, s'accompagner de réactions de  
polymérisation dudit précurseur qui ont notamment pour  
effet d'augmenter l'épaisseur dudit film organique.

Par ailleurs, on entend par "opération de  
soudage" d'une surface polymère avec une surface  
30 conductrice ou semi-conductrice, une opération qui

consiste à solidariser ces deux surfaces de manière à ce qu'elles forment une masse indivise.

Comme décrit ultérieurement, cette opération peut aussi bien être exécutée à froid, par exemple au moyen d'une substance apte à dissoudre ou à gonfler la surface polymère et le film organique électro-greffé sur la surface conductrice ou semi-conductrice - ce type d'opération étant désigné dans ce qui suit par le terme "collage" - qu'à chaud, c'est-à-dire par un apport d'énergie thermique propre à provoquer la fusion des surfaces en présence - ce type d'opération étant appelé dans ce qui suit "thermofusion", voire en combinant un collage et une thermofusion.

Avant de procéder à cette opération de soudage, le procédé selon l'invention prévoit de soumettre la surface conductrice ou semi-conductrice à un prétraitement, lequel consiste en un électro-greffage d'un film organique, le film ainsi électro-greffé présentant le double avantage d'être très adhérent à la surface qui lui a donné naissance, et d'être organique comme la surface polymère devant être solidarisée avec la surface conductrice ou semi-conductrice.

De fait, bien que l'épaisseur de ce film soit généralement faible à très faible (c'est-à-dire inférieure à 1  $\mu\text{m}$ , voire à 500 nm), il s'avère que, de manière surprenante, il est apte à servir de "germe" de soudage et à permettre la réalisation d'une soudure entre la surface conductrice ou semi-conductrice et une

surface polymère, par simple contact de ces dernières et application de conditions de soudure.

Ainsi, alors qu'il est impossible d'ordinaire de souder un matériau polymère avec un  
5 matériau conducteur ou semi-conducteur, compte tenu de leur différence de nature et, partant, de températures de fusion, de contraintes de collage, ..., un tel soudage est rendu possible par le procédé selon l'invention grâce à une modification préalable de la surface du  
10 matériau conducteur ou semi-conducteur, cette modification consistant en un électro-greffage d'un film organique.

Conformément à l'invention, l'électro-greffage du film organique sur la surface conductrice  
15 ou semi-conductrice peut être un greffage électro-initié ou électro-suivi.

Dans le cas d'un greffage électro-initié, seul l'accrochage du précurseur sur la surface conductrice ou semi-conductrice résulte d'une réaction  
20 électro-chimique, c'est-à-dire d'une réaction provoquée par l'application du potentiel électrique, les réactions de polymérisation de ce précurseur étant - lorsqu'elles existent - purement chimiques, autonomes et indépendantes de tout potentiel électrique.

25 Alors que, dans le cas d'un greffage électro-suivi, les réactions de polymérisation du précurseur sont électro-chimiques comme l'accrochage de ce précurseur sur la surface conductrice ou semi-conductrice, et restent donc liées au maintien d'un  
30 potentiel électrique. Un exemple de greffage électro-suivi est l'électro-polymérisation qui utilise comme

précurseurs, des monomères conducteurs tels que le pyrrole, l'aniline, le thiophène ou encore l'EDOT (Ethylene Di-Oxy Thiophène).

Dans le cadre de la présente invention, on préfère que l'électro-greffage du film polymère soit un greffage électro-initié, les Inventeurs ayant, en effet, constaté que ce type d'électro-greffage présente l'avantage : (i) de conduire à la formation de liaisons covalentes entre le film polymère et la surface conductrice ou semi-conductrice ; (ii) de permettre une localisation extrême du dépôt de polymère sur des zones choisies présentant un travail de sortie donné ; (iii) d'autoriser un contrôle très précis sur l'homogénéité d'épaisseur, même sur des topographies de chutes ohmiques très accidentées (surfaces rugueuses, surfaces ouvragées comportant des motifs à fort ratio d'aspect, ...).

Selon un premier mode de mise en œuvre préféré du procédé selon l'invention, le film organique est un film polymère, auquel cas le précurseur est un monomère ou un prépolymère précurseur de ce film ou encore un mélange des deux.

Dans ce mode de mise en œuvre préféré, l'électro-greffage du film polymère comprend, outre l'accrochage du précurseur de ce film à la surface conductrice ou semi-conductrice, des réactions de polymérisation en chaîne de ce précurseur. Ces réactions de polymérisation s'effectuent à partir des monomères et/ou prépolymères qui se sont accrochés à ladite surface sous l'effet du potentiel électrique, et aboutit à une croissance ou "pousse" de chaînes

polymériques à partir de cette surface. Chaque chaîne polymérique ainsi constituée est donc liée de façon covalente à la surface conductrice ou semi-conductrice.

Lorsque le greffage est électro-initié, les monomères et prépolymères précurseurs du film organique peuvent être choisis, en premier lieu, parmi les composés organiques comprenant des groupements vinyliques, auquel cas l'électro-initiation consiste en une électro-réduction (ou une électro-oxydation), de ces monomères et/ou prépolymères, et ce sont les monomères et/ou prépolymères ainsi électro-réduits (ou électro-oxydés) qui initient les réactions de polymérisation, lesquelles sont, dans ce cas, anioniques (ou cationiques).

Peuvent être utilisés à cette fin, tous les composés monomères ou prépolymères, partiellement ou totalement fonctionnalisés par des groupements vinyliques, et notamment les monomères vinyliques comme l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, les acrylates et méthacrylates (acrylate et méthacrylate de méthyle, acrylate et méthacrylate d'éthyle, acrylate et méthacrylate de propyle, acrylate et méthacrylate de butyle, acrylate et méthacrylates d'hydroxyéthyle, acrylate et méthacrylate de glycidyle, le polyéthylène glycol diméthacrylate, l'acrylate et le méthacrylate de polydiméthylsiloxane), les acrylamides et méthacrylamides, les cyanoacrylates, l'acide acrylique et l'acide méthacrylique, le styrène, les halogénures de vinyle, la N-vinyl pyrrolidone, la 2-vinyl pyridine, la 4-vinyl pyridine et les composés téléchéliques à extrémités vinyliques.



Lorsque le greffage est électro-initié, les monomères et prépolymères peuvent également être choisis parmi les composés organiques comprenant des groupement cycliques clivables par une attaque  
5 nucléophile ou électrophile, auquel cas l'électro-greffage s'effectue selon le même principe que le précédent, mis à part le fait que la croissance des chaînes polymériques résulte de l'ouverture des cycles des monomères ou prépolymères.

10 Sont susceptibles d'être utilisés dans ce cas, tous les composés monomères ou prépolymères qui sont fonctionnalisés, partiellement ou totalement, par des groupements cycliques clivables par une attaque nucléophile ou électrophile, et notamment les époxydes,  
15 l'ε-caprolactone, la butyrolactone et les composés téléchéliques à extrémités cycliques clivables.

Selon un autre mode de mise en œuvre préféré du procédé selon l'invention, le précurseur du film organique est choisi parmi les sels de diazonium,  
20 notamment les sels d'aryl diazonium, les sels de sulfonium, de phosphonium, d'iodonium et leurs mélanges, ces sels étant, de préférence, fonctionnalisés par des fragments macromoléculaires du type polyéthylène et autres polyoléfines, polyoxyde  
25 d'éthylène, et plus généralement tout oligomère ou polymère thermofusible.

Ces sels ont en commun que leur réduction conduit à des radicaux qui s'adsorbent sur la surface conductrice ou semi-conductrice et ne donnent lieu à  
30 aucune croissance de chaînes polymériques. Il s'agit donc d'un cas particulier d'un greffage électro-initié,

dans lequel ce dernier est réduit à sa plus simple expression et permet de réaliser des films de très faibles épaisseurs, proches de la monocouche moléculaire.

5 Conformément à l'invention, il est également possible de réaliser l'électro-greffage du film organique en utilisant plusieurs précurseurs choisis parmi les différents types de précurseurs précédemment cités.

10 Quoi qu'il en soit, l'électro-greffage du film organique est, de préférence, obtenu en immergeant la surface conductrice ou semi-conductrice dans une solution renfermant le ou les précurseurs dudit film organique et en connectant cette surface à un  
15 potentiostat de manière à lui appliquer un ou plusieurs balayages de potentiel électrique, ces balayages pouvant être des balayages continus ou discontinus, sinusoïdaux ou en créneaux.

Une fois l'électro-greffage du film  
20 organique effectué, il peut être procédé à l'opération de soudage de la surface polymère avec la surface conductrice ou semi-conductrice, laquelle opération consiste, de préférence, en une thermofusion ou un collage ou encore en une combinaison thermofusion/  
25 collage.

La thermofusion peut être réalisée en appliquant une surface sur l'autre et en fournissant à l'assemblage résultant, éventuellement mis sous presse ou sous serrage, une énergie thermique, par exemple par  
30 chauffage ou par application d'un rayonnement électromagnétique, suffisante pour obtenir la fusion

des deux surfaces en présence et, partant, leur interpénétration.

Une énergie thermique suffisante correspond par exemple, à une température supérieure à celle qui, des températures de transition vitreuse de la surface polymère devant être soudée et du film organique électro-greffé sur la surface conductrice ou semi-conductrice, est la plus élevée.

Pour ce qui concerne le collage, on utilise, de préférence, comme agent de collage, une substance, par exemple un solvant, qui est capable à la fois de dissoudre ou de gonfler la surface polymère devant être soudée et le film organique électro-greffé sur la surface conductrice ou semi-conductrice.

Ce collage peut être mis en œuvre de différentes façons selon sa finalité. Ainsi, par exemple, dans le cas où le collage a pour but de revêtir d'un polymère une pièce constituée d'un matériau conducteur ou semi-conducteur supportant d'être soumise à un trempage - ce qui est notamment le cas d'un stent ou d'un boîtier de stimulateur cardiaque -, alors ce collage peut être exécuté en trempant cette pièce dans une solution contenant le polymère à souder et l'agent de collage, puis en la séchant, auquel cas, la formation du film polymère et son collage sur la surface conductrice ou semi-conductrice se font simultanément. Lorsqu'un tel trempage n'est pas possible, ne serait-ce que parce que la surface polymère est celle d'un objet déjà constitué, alors le collage peut être réalisé en enduisant d'agent de collage la surface polymère et la

surface conductrice ou semi-conductrice, puis en appliquant une surface sur l'autre et en séchant l'assemblage résultant, éventuellement sous pression réduite et/ou sous presse ou sous serrage.

5                   Le polymère constituant la surface polymère devant être soudée peut être purement organique ou hybride (c'est-à-dire organique-inorganique), thermofusible ou thermoplastique pour autant que, dans ce dernier cas, il soit apte à être solubilisé ou gonflé  
10 par une substance qui est aussi un solvant ou un gonflant du matériau formant le film organique électro-greffé.

Par ailleurs, lorsque le film organique électro-greffé est lui-même un film polymère, le  
15 polymère constituant la surface polymère devant être soudée peut aussi bien être identique que différent du polymère constituant ce film organique.

Des polymères appropriés sont notamment les polyéthylènes, les polypropylènes, les polystyrènes,  
20 les polyacrylonitriles, les polysiloxanes, les polyesters comme l'acide polylactique et l'acide polyglycolique, les polyorthoesters, les polycaprolactones, les polybutyrolactones, les polyacryliques, les polyméthacryliques, les  
25 polyacrylamides, les résines époxydes, les résines ABS, le polychlorure de vinyle, le polycarbonate, le polytétrafluoroéthylène et les polyéthers perfluorés, les résines phénoplastes, les polyuréthannes, les résines époxy, leurs copolymères et leurs mélanges.

30                   Les polymères thermofusibles - ou thermoplastiques - sont ceux que l'on préfère utiliser

dans le cadre de la présente invention, même si les polymères thermodurcissables peuvent également constituer des candidats intéressants.

Quant au matériau susceptible de constituer la surface conductrice ou semi-conductrice, il peut être n'importe quel matériau connu pour présenter des propriétés conductrices ou semi-conductrices de l'électricité, comme les métaux (nobles ou non) et alliages métalliques, le silicium, le germanium ou encore l'arséniure de gallium.

Le procédé selon l'invention présente de nombreux avantages.

En effet, il offre, en premier lieu, la possibilité de souder un matériau polymère avec un matériau conducteur ou semi-conducteur, c'est-à-dire un matériau à très haut point de fusion pour lequel il n'existe généralement pas de gamme de températures autorisant une thermosoudure avec un polymère, les polymères étant pour la plupart décomposés aux températures de fusion des matériaux conducteurs et semi-conducteurs.

Il offre également la possibilité de souder un premier matériau conducteur ou semi-conducteur recouvert d'un film organique, électro-greffé ou non, avec un deuxième matériau conducteur ou semi-conducteur qui, lui, n'est pas recouvert d'un film organique. En effet, dans ce cas, il suffit de prétraiter la surface du deuxième matériau de manière à la recouvrir d'un film organique électro-greffé et de procéder ensuite à une opération de soudage des deux matériaux conducteurs ou semi-conducteurs comme décrit précédemment. En

variante, l'opération de soudage peut être réalisée après avoir, non seulement électro-greffé un film organique sur la surface du deuxième matériau conducteur ou semi-conducteur, mais intercalé de plus  
5 un film polymère entre les films organiques formant les surfaces des deux matériaux conducteurs ou semi-conducteurs. Ainsi, lorsque le film organique formant la surface du premier matériau conducteur ou semi-conducteur est lui-même un film électro-greffé, ce sont  
10 deux soudures conformes à l'invention qui sont réalisées.

Dans tous les cas, il s'est avéré que les meilleurs résultats sont obtenus lorsque le film organique formant la surface du premier matériau  
15 conducteur ou semi-conducteur est un film électro-greffé, l'électro-greffage permettant, en effet, de disposer d'interfaces plus fortes que les autres méthodes actuellement disponibles pour former un film organique sur une surface.

20 Sur la base de ce qui précède, le procédé selon l'invention permet encore de souder ensemble deux matériaux conducteurs ou semi-conducteurs qui ne sont ni l'un, ni l'autre, recouvert d'un film polymère.

Notamment, il permet de réaliser une  
25 soudure entre deux matériaux ayant des températures de fusion très élevées - ce qui est notamment le cas des métaux, du silicium et du germanium - sans jamais recourir à une étape impliquant une telle température de fusion. Cet avantage peut s'avérer très utile  
30 lorsqu'il s'agit d'assembler deux zones conductrices ou semi-conductrices appartenant à des objets distincts et

complexes, dont certaines zones sont thermosensibles. Il contribue, de plus, à réaliser des économies substantielles en matière de consommation énergétique puisqu'on remplace une opération de soudage devant être effectuée à des températures très élevées par une opération d'électro-greffage, qui est conduite à température ambiante, et une opération de thermofusion de deux matériaux organiques, qui nécessite des températures beaucoup plus faibles que la thermofusion de matériaux inorganiques, voire une opération de collage, qui s'effectue à froid.

Comme précédemment mentionné, le film organique électro-greffé sur la surface conductrice ou semi-conductrice peut être ou non constitué du même polymère que celui formant la surface polymère avec laquelle ladite surface conductrice ou semi-conductrice est prévue pour être soudée.

Dans le cas où il est identique, le procédé selon l'invention permet d'obtenir très facilement, sur un matériau conducteur ou semi-conducteur, des films épais à très épais, et en particulier des films macroscopiques (c'est-à-dire d'épaisseur supérieure à 500  $\mu\text{m}$ ) et très adhérents, alors que l'électro-greffage seul conduit à la formation de films dont l'épaisseur ne dépasse pas l'ordre du micron. Les films ainsi obtenus peuvent, par exemple, être des films plastiques réalisés par extrusion ou tout autre moyen, que l'on soude ensuite sur le matériau conducteur ou semi-conducteur préalablement électro-greffé par un film de la même nature.

Dans le cas où il est différent, le procédé selon l'invention permet d'obtenir, sur une surface conductrice ou semi-conductrice, un film polymère qui, normalement, n'aurait pu être électro-greffé sur cette surface ou qu'avec de sérieuses difficultés. En effet, l'électro-greffage est un processus complexe qui n'autorise pas le greffage de tous les polymères avec la même efficacité sur toutes les surfaces conductrices ou semi-conductrices. De plus, certains polymères comme ceux obtenus par polycondensation de monomères, se prêtent mal à un électro-greffage. Le procédé selon l'invention offre une solution à ce problème puisqu'il suffit d'électro-greffer, sur la surface conductrice ou semi-conductrice, un film polymère qui soit, à la fois, compatible avec celui dont on cherchait initialement à revêtir cette surface, et facile à électro-greffer sur ladite surface.

Dans tous les cas, le procédé selon l'invention permet de créer des liens d'adhésion très solides entre les surfaces soudées.

En plus de tous les avantages sus-mentionnés, le procédé selon l'invention présente encore d'autres avantages, et en particulier ceux :

- de ne nécessiter aucune modification, et notamment aucune fonctionnalisation, préalable de la surface polymère devant être soudée, ce qui, dans le cas d'un polymère biocompatible, supprime le risque de lui faire perdre ses propriétés de biocompatibilité,

- de n'utiliser aucun composé chimique autre que le précurseur du film organique électro-greffé et, le cas échéant, l'agent de collage, ce qui



limite considérablement les risques de toxicité dans le cas d'applications biomédicales, et

- d'être simple à mettre en œuvre et de n'exiger ni protocole opératoire, ni équipement  
5 complexe et coûteux.

De ce fait, il est susceptible de trouver de très nombreuses applications parmi lesquelles on peut citer la fabrication et la rénovation de matériaux composites destinés aux industries aérospatiale,  
10 aéronautique, automobile, biomédicale, électronique et des micro-systèmes, la fabrication de matériel médical et chirurgical implantable, l'assemblage des éléments sensibles constitutifs des micro-systèmes et l'encapsulation (« packaging ») des micro-systèmes.

15 Outre les dispositions qui précèdent, l'invention comprend encore d'autres dispositions qui ressortiront du complément de description qui suit, qui se rapporte à des exemples de réalisation de soudures par le procédé selon l'invention et de leurs  
20 performances, et qui est donné à titre illustratif et non limitatif, en référence aux dessins annexés.

#### Brève description des dessins

La figure 1 correspond à deux  
25 photographies, respectivement A et B, prises au microscope optique à deux grossissements différents (50x et 100x), et montrant une zone de contact entre un fil d'or et une lame d'or soudés par thermofusion selon l'invention.

30 La figure 2 correspond à deux photographies, respectivement A et B, montrant la zone

de soudure d'un film de polystyrène et d'une lame d'acier inoxydable soudés par thermofusion selon l'invention.

La figure 3 est une photographie illustrant l'aptitude d'une soudure par thermofusion réalisée selon l'invention entre deux lames d'acier inoxydable, à résister à un écartement de ces lames.

La figure 4 représente les profils de relargage de pentoxifylline obtenus pour deux films d'acide polylactique (PLA) chargés respectivement à 20% et 40% (m/m) en pentoxifylline et soudés par collage selon l'invention sur des lames d'acier inoxydable (courbes 2 et 3), et celui obtenu pour un film de PLA chargé à 20% (m/m) en pentoxifylline et ayant été déposé sur une lame d'acier inoxydable (courbe 1).

La figure 5 représente le spectre obtenu en spectroscopie infra-rouge en réflexion (IRRAS) d'un film de poly-ortho ester (POE) déposé sur une lame d'acier inoxydable et présentant une épaisseur de 500 nm.

La figure 6 représente les profils d'érosion d'un film de POE soudé par collage selon l'invention sur une lame d'acier inoxydable (courbe 2) et d'un film de POE déposé sur une lame d'acier inoxydable (courbe 1).

**Exemple 1 : soudage par thermofusion d'un fil d'or sur une lame d'or**

Dans une cellule électrochimique à trois électrodes, on dissout du méthacrylate de butyle (BuMA) dans une solution comprenant  $5.10^{-2}$  mol/l de perchlorate

de tétraéthyl ammonium dans de la diméthyl formamide (DMF), à raison de 5 moles de méthacrylate de butyle par litre de solution.

On plonge ensuite dans cette solution une  
5 lame de verre recouverte d'une couche d'or évaporée. Cette lame est connectée à la borne de travail d'un potentiostat et sert d'électrode de travail. Les deux autres électrodes du dispositif sont une électrode de platine de grande dimension, qui sert de contre-  
10 électrode, ainsi qu'un fil d'argent, utilisé comme électrode de référence.

On applique ensuite à la lame d'or 10 balayages de potentiel en conditions voltamétriques, entre  $-0,1$  et  $-2,6$  V/(Ag<sup>+</sup>/Ag), à une vitesse de  
15 100 mV/s. La lame est rincée à la DMF, puis à l'acétone, et enfin séchée sous courant d'argon. On obtient ainsi un film de polyméthacrylate de butyle (poly-BuMA) d'environ 50 nm d'épaisseur.

Le même traitement est appliqué à un fil  
20 d'or de 25  $\mu$ m de diamètre et de 3 cm de long. On vérifie, par spectroscopie IRRAS, que le fil est effectivement recouvert de poly-BuMA, mais il est difficile de déterminer son épaisseur exacte.

Le fil est ensuite déposé sur la lame et  
25 maintenu à l'aide d'une pince de Mohr. L'ensemble est placé pendant une nuit dans une étuve chauffée à 200°C, ce qui représente une température bien inférieure à la température de fusion de l'or (1064,43°C).

Après refroidissement et retrait de la  
30 pince de Mohr, on constate qu'il est possible de soulever la lame d'or rien qu'en tenant le fil, ce qui

prouve que la liaison établie entre cette lame et le fil est forte.

La figure 1 représente deux photographies prises au microscope optique au niveau de zones où la thermofusion entre le fil et la lame semble apparente, la photographie A correspondant à un grossissement de 50x et la photographie B correspondant à un grossissement de 100x.

Cette figure montre que le nombre de points d'ancrage est pourtant globalement assez faible, ce qui est probablement dû au fait que le fil n'étant pas rectiligne, il n'a pu être au contact de la lame sur toute sa longueur pendant le thermosoudage.

**Exemple 2 : soudage par thermofusion d'un film de polystyrène sur une plaque d'acier inoxydable**

On trempe une lame d'acier inoxydable 316L de 10 cm de long sur 1 cm de large dans une solution à 3,125 mol/l de méthacrylate de méthyle (MMA),  $10^{-2}$  mol/l de tétrafluoroborate de 4-nitrophényl diazonium et à  $2,5 \cdot 10^{-2}$  mol/l de nitrate de sodium dans la DMF. Cette lame sert d'électrode de travail dans un montage à trois électrodes analogue à celui utilisé dans l'exemple 1.

On soumet cette lame à une série de 50 balayages de potentiel en conditions voltamétriques, entre -0,1 et -3,0 V/(Ag<sup>+</sup>/Ag), à une vitesse de 100 mV/s. La lame est ensuite rincée à la DMF, puis à l'acétone, et enfin séchée sous courant d'azote. On obtient un film de polyméthacrylate de méthyle (poly-MMA) d'environ 300 nm d'épaisseur.

On applique ensuite un film de polystyrène de 10 cm de long sur 1 cm de large et 75  $\mu$ m d'épaisseur sur la totalité de la lame ainsi traitée. Le film est pressé sur la lame au niveau de l'une de ses extrémités à l'aide d'une pince de Mohr, si bien que la zone pressée fait environ 2 cm de long sur 1 cm de large. L'ensemble est placé dans une étuve à 200°C pendant 2 jours.

Après refroidissement et retrait de la pince de Mohr, on constate que le film de polystyrène est soudé à la lame d'acier inoxydable. On constate notamment que l'on peut soulever la lame rien qu'en tenant l'assemblage par l'extrémité non soudée du film de polystyrène, comme illustré par les photographies A et B de la figure 2.

### Exemple 3 : soudage par thermofusion d'un film de polystyrène sur une plaque d'acier inoxydable

On effectue, selon le même protocole que celui décrit dans l'exemple 2, le soudage de films de polystyrène de 75  $\mu$ m d'épaisseur sur des lames d'acier inoxydable 316L prétraitées par des films électro-greffés, respectivement de polyméthacrylonitrile (PMAN), de polyméthacrylate d'hydroxyéthyle (PHEMA) et de poly- $\epsilon$ -caprolactone (PCL), d'épaisseur comprises entre 300 et 500 nm.

On observe des résultats analogues à ceux rapportés dans l'exemple 2, à savoir que la soudure des films de polystyrène sur les lames est suffisamment forte pour que celles-ci puissent être soulevées en

tenant les assemblages par l'extrémité non soudée de ces films.

**Exemple 4 : soudage par thermofusion de deux lames**  
5 **d'acier inoxydable 316L**

On prétraite, de façon identique, deux lames d'acier inoxydable 316L de 10 cm de long sur 1 cm de large par un film de poly-MMA électro-greffé d'environ 300 nm d'épaisseur, selon un protocole  
10 semblable à celui décrit dans l'exemple 2.

On superpose les deux lames et on intercale entre elles, au niveau de l'une de leurs extrémités, un film de polystyrène de 2 cm de long sur 1 cm de large et 75  $\mu$ m d'épaisseur. On pince le sandwich ainsi obtenu  
15 à l'aide d'un serre-joint, sur une aire mesurant environ 2 cm de long sur 1 cm de large.

L'ensemble est placé dans une étuve à 200°C pendant 2 jours.

Après refroidissement et retrait du serre-  
20 joint, on observe que les deux lames sont soudées. On pose l'assemblage sur la tranche et on écarte les extrémités non soudées des deux lames. On insère dans l'espace ainsi ménagé une cale de manière à maintenir un écart d'1 cm entre les extrémités non soudées des  
25 lames. Comme visible sur la figure 3, on constate que la soudure n'est pas rompue par cette contrainte.

**Exemple 5 : soudage par collage d'un film d'acide**  
**polylactique sur une lame d'acier inoxydable 316L**

30 Cet exemple illustre le bénéfice apporté par une soudure par collage, réalisée par le procédé

selon l'invention, entre un film d'acide polylactique (PLA) et une surface en acier inoxydable 316L, sur la stabilité de l'interface résultant de ce collage.

Ce bénéfice est mis en évidence en soudant  
5 par collage deux films de PLA chargés, l'un à 20% (m/m), l'autre à 40% (m/m), en pentoxifylline sur deux lames d'acier inoxydable 316L préalablement traitées par un film de poly-BuMA électro-greffé, et en comparant la quantité de pentoxifylline relarguée par  
10 ces films, lorsque les lames sont maintenues plusieurs jours dans une solution aqueuse, à celle relarguée par un film de PLA chargé à 20% (m/m) de pentoxifylline, qui a été déposé sur une lame d'acier inoxydable 316L n'ayant pas été prétraitée par un film de poly-BuMA  
15 électro-greffé.

Pour ce faire, on réalise l'électro-greffage d'un film de poly-BuMA d'environ 300 nm d'épaisseur sur deux lames d'acier inoxydable 316L de 10 cm de long sur 1 cm de large, selon le même  
20 protocole opératoire que celui décrit dans l'exemple 2.

Par ailleurs, on prépare une solution d'acide polylactique [(acide poly(2-hydroxypropionique))], de masse moléculaire en poids égale à 250.000 g/mol, à 10% (m/m) dans le chloroforme, ce  
25 dernier étant un solvant du PLA. A partir de cette solution, on prépare deux solutions de PLA, respectivement à 20 et 40% (m/m) de pentoxifylline. Après agitation de ces solutions pendant 2 heures, on dépose un film de PLA chargé à 20 ou 40% (m/m) de  
30 pentoxifylline sur les lames d'acier inoxydable recouvertes de poly-BuMA électro-greffé par trempage de

ces lames dans lesdites solutions. Les films ainsi obtenus ont une épaisseur d'environ 3  $\mu\text{m}$ . On soumet également une lame d'acier inoxydable 316L non prétraitée par un film de poly-BuMA électro-greffé à un  
5 trempage dans la solution à 20% (m/m) en pentoxifylline.

Les lames ainsi préparées sont mises dans une étuve à 40°C pendant 4h. Chacune d'entre elles est ensuite introduite chacune dans un récipient clos  
10 contenant une solution aqueuse de tampon PBS à pH 7,4, et placée dans un incubateur à 37°C sous agitation.

On effectue des prélèvements réguliers de la solution aqueuse dans laquelle baigne chaque lame, qui est simultanément renouvelée. Chaque prélèvement  
15 est extrait au chloroforme et la concentration de pentoxifylline présente dans la solution est déterminée par spectrométrie UV-visible en transmission à 278 nm.

Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 4 dans laquelle l'axe des ordonnées représente  
20 la concentration cumulée (en pourcentages) en pentoxifylline relarguée, tandis que l'axe des abscisses représente le temps (en heures), les courbes 1, 2 et 3 correspondant respectivement :

- courbe 1 : au film de PLA chargé à 20%  
25 (m/m) de pentoxifylline déposé sur la lame d'acier inoxydable non prétraitée,

- courbe 2 : au film de PLA chargé à 20%  
(m/m) de pentoxifylline soudé sur l'une des deux lames d'acier inoxydable prétraitées par un film de poly-BuMA  
30 électro-greffé,



- courbe 3 : au film de PLA chargé à 20% (m/m) de pentoxifylline soudé sur l'une des deux lames d'acier inoxydable prétraitées par un film de poly-BuMA électro-greffé.

5            Cette figure montre que le relargage de la pentoxifylline par le film de PLA déposé sur la lame d'acier inoxydable non prétraitée est rapide, puisqu'un plateau est atteint dès 8 à 10 jours d'incubation, traduisant un arrêt de ce relargage. Une inspection de  
10 cette lame montre que le film de PLA s'est détaché par plaques et n'adhère pas sur la surface en acier inoxydable.

Les courbes 2 et 3 montrent, elles, qu'après une "bouffée" de relargage très rapide due à  
15 une diffusion de la pentoxifylline en excès, les profils de relargage de la pentoxifylline par les films de PLA soudés sur les lames d'acier inoxydable préalablement traitées par un film de poly-BuMA électro-greffé, deviennent linéaires et assurent une  
20 délivrance progressive de ce composé. Une inspection de ces lames ne montre, par ailleurs, aucune détérioration locale (écaillage par exemple) des films de PLA. Ceci signifie que l'interface PLA/poly-BuMA est suffisamment solide pour résister au milieu de relargage et suggère  
25 que le relargage serait seulement dû à une hydrolyse progressive du PLA au niveau de sa surface en contact avec la solution aqueuse.

Par ailleurs, cet exemple démontre que le procédé selon l'invention permet de fixer solidement,  
30 sur une surface métallique, un film d'un polymère biocompatible comme le PLA, sans avoir à modifier

préalablement ce polymère - ce qui supprime tout risque d'en altérer la biocompatibilité - et d'inclure, de surcroît, une molécule fragile, très sensible à la chaleur et à la température comme la pentoxifylline, dans ce film.

Il en résulte que le procédé selon l'invention peut être très utile pour recouvrir du matériel médical ou chirurgical, et notamment des implants, par des matériaux biocompatibles, et en particulier par des matériaux destinés à libérer de façon contrôlée des substances biologiquement actives.

**Exemple 6 : soudage par collage d'un film de polyortho-ester (POE) sur une lame d'acier inoxydable 316L**

Cet exemple illustre également le bénéfice apporté par une soudure par collage, réalisée par le procédé selon l'invention, entre un film de polyortho-ester (POE) et une surface en acier inoxydable 316L, sur la stabilité de l'interface résultant de ce collage.

Ce bénéfice est mis en évidence en soudant par collage un film de POE sur une lame d'acier inoxydable 316L préalablement recouverte d'un film de poly-BuMA électro-greffé et en comparant l'érosion de ce film, lorsque la lame est maintenue plusieurs jours dans une solution aqueuse de chlorure de sodium à 9 g/l à 37°C, par rapport à celle d'un film de POE déposé sur une lame d'acier inoxydable non prétraitée par un film de poly-BuMA électro-greffé.

Pour ce faire, on réalise l'électro-greffage d'un film de poly-BuMA d'environ 300 nm

d'épaisseur sur une lame d'acier inoxydable 316L de 10 cm de long sur 1 cm de large selon le même protocole que celui décrit dans l'exemple 2.

Par ailleurs, on prépare un POE<sub>95</sub>LA<sub>5</sub> (Mw : 60000, Mn : 38000, Tg : -14°C qui est un POE solide, comme décrit par M.B. SINTZEL et al. (*Biomaterials*, 19, 791, 1998) [15].

Puis, on prépare une solution de POE à 5% (m/m) dans le tétrahydrofuranne (THF), ce dernier étant en effet un solvant du POE et un gonflant du poly-BuMA. Par trempage dans cette solution, on dépose un film d'une épaisseur d'environ 500 nm de POE sur la lame d'acier inoxydable recouverte du film de poly-BuMA électro-greffé ainsi que sur une lame d'acier inoxydable non prétraitée par un film de poly-BuMA électro-greffé.

Les lames sont séchées dans une étuve à 40°C pendant 6h. Elles sont ensuite mises à incuber selon le même protocole que celui décrit dans l'exemple 5.

Régulièrement, les lames sont sorties, égouttées et séchées sous un courant d'argon, et on apprécie l'érosion des films de POE recouvrant ces lames en suivant l'évolution de la transmittance de la bande des groupements carbonyles du POE à 1745 cm<sup>-1</sup> telle que mesurée par spectroscopie IRRAS, en fonction du temps.

La figure 5, qui correspond au spectre IRRAS d'un film de POE de 500 nm d'épaisseur (soit l'épaisseur initiale des films de POE utilisés dans le présent exemple) déposé sur une lame d'acier

inoxydable, montre la bande des groupements carbonyles du POE située au nombre d'onde  $1745\text{ cm}^{-1}$  et servant à suivre l'érosion des films de POE.

La figure 6, dont l'axe des ordonnées  
5 représente la transmittance (en pourcentages) de la bande des groupements carbonyles, tandis que l'axe des abscisses représente le temps (en jours), représente le profil d'érosion du film de POE soudé sur la lame d'acier inoxydable prétraitée par un film de poly-BuMa  
10 électro-greffé (courbe 2) et celui du film de POE déposé sur la lame d'acier inoxydable non prétraitée (courbe 1).

Cette figure montre que le film de POE déposé sur la lame d'acier inoxydable non prétraitée  
15 est relargué très rapidement de la surface de cette lame, ce qui est en accord avec une inspection de la lame qui révèle que ce film s'est décroché par plaques.

A l'inverse, on n'observe aucune détérioration du film de POE soudé par collage sur la  
20 lame prétraitée par un film de poly-BuMA électro-greffé. On note simplement qu'il disparaît progressivement par hydrolyse au contact de la solution aqueuse.

Ces résultats confirment, si besoin était,  
25 ceux précédemment obtenus dans l'exemple 5.

## DOCUMENTS CITES

- 5 [1] EP-A-1 110 946  
[2] WO-A-00/51732  
[3] FR-A-2 781 232  
[4] E.P. PLUEDDMANN, in FUNDAMENTALS OF  
ADHESION, Ed. L.H. Lee, p. 269, Plenum  
Press, New-York, 1990
- 10 [5] US-A-6,022,597  
[6] US-A-6,287,687  
[7] US-A-4,421,569  
[8] US-A-6,306,975  
[9] WO-A-98/49206  
[10] WO-A-99/16907
- 15 [11] EP-A-0 701 802  
[12] WO-A-98/32474  
[13] US-A-6,335,571  
[14] FR-A-2 780 200  
[15] M.B. SINTZEL et al., *Biomaterials*, 19, 791,  
20 1998

## REVENDICATIONS

1. Procédé de soudage d'une surface polymère avec une surface conductrice ou semi-conductrice, caractérisé en ce qu'il comprend :

- a) l'électro-greffage d'un film organique sur la surface conductrice ou semi-conductrice, puis
- b) une opération de soudage de la surface polymère avec la surface conductrice ou semi-conductrice ainsi greffée.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'électro-greffage du film organique est un greffage électro-initié.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le film organique est un film polymère.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le film polymère est obtenu à partir de monomères et/ou prépolymères partiellement ou totalement fonctionnalisés par des groupements vinyliques.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le film polymère est obtenu à partir d'un monomère vinylique choisi parmi l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, les acrylates et méthacrylates, les acrylamides et méthacrylamides, les

cyanoacrylates, l'acide acrylique et l'acide méthacrylique, le styrène, les halogénures de vinyle, la N-vinyl pyrrolidone, la 2-vinyl pyridine, la 4-vinyl pyridine et les composés téléchéliques à extrémités  
5 vinyliques.

6. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le film polymère est obtenu à partir de monomères et/ou prépolymères partiellement ou  
10 totalement fonctionnalisés par des groupements cycliques clivables par une attaque nucléophile ou électrophile.

7. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le film organique est obtenu à partir de sels de diazonium, de sulfonium, de phosphonium, d'iodonium et leurs mélanges.  
15

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'opération de soudage consiste en une thermofusion ou un collage ou une combinaison des deux.  
20

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le collage est réalisé au moyen d'une substance apte à dissoudre ou à gonfler la surface polymère à souder et le film organique électro-greffé sur la surface conductrice ou semi-conductrice.  
25

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le  
30

polymère constituant la surface polymère est choisi parmi les polyéthylènes, les polypropylènes, les polystyrènes, les polyacrylonitriles, les polysiloxanes, les polyesters, les polyorthoesters, les polycaprolactones, les polybutyrolactones, les polyacryliques, les polyméthacryliques, les polyacrylamides, les résines époxydes, leurs copolymères et leurs mélanges.

10 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère constituant la surface polymère est un polymère thermofusible.

15 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la surface polymère est un film polymère recouvrant un matériau conducteur ou semi-conducteur.

20 13. Application du procédé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 12, à la fabrication ou la rénovation de matériaux composites destinés aux industries aérospatiale, aéronautique, automobile, biomédicale, micro-électronique et des  
25 micro-systèmes.

14. Application du procédé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 12, à la fabrication de matériel médical et chirurgical  
30 implantable.



15. Application du procédé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 12, à l'assemblage des éléments sensibles constitutifs des micro-systèmes ou à l'encapsulation des micro-systèmes.

1/4

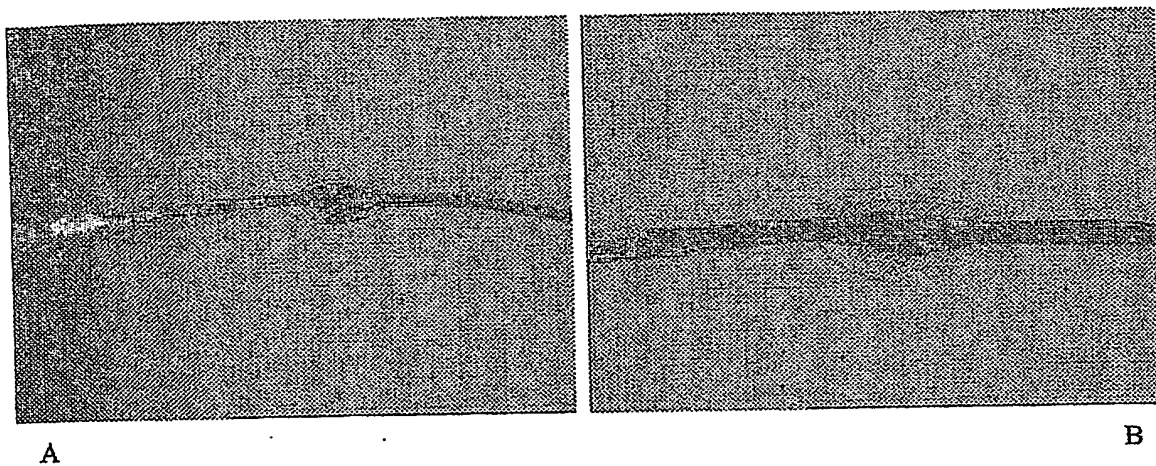


FIGURE 1

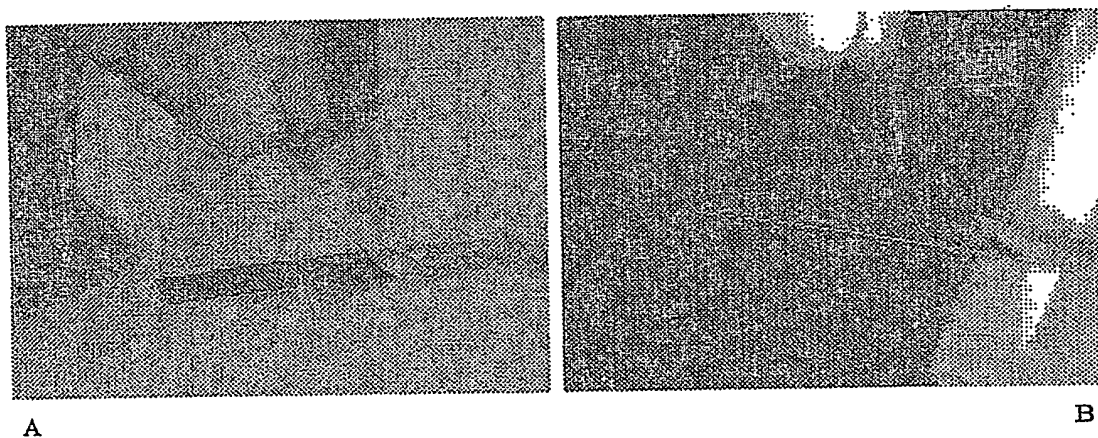


FIGURE 2

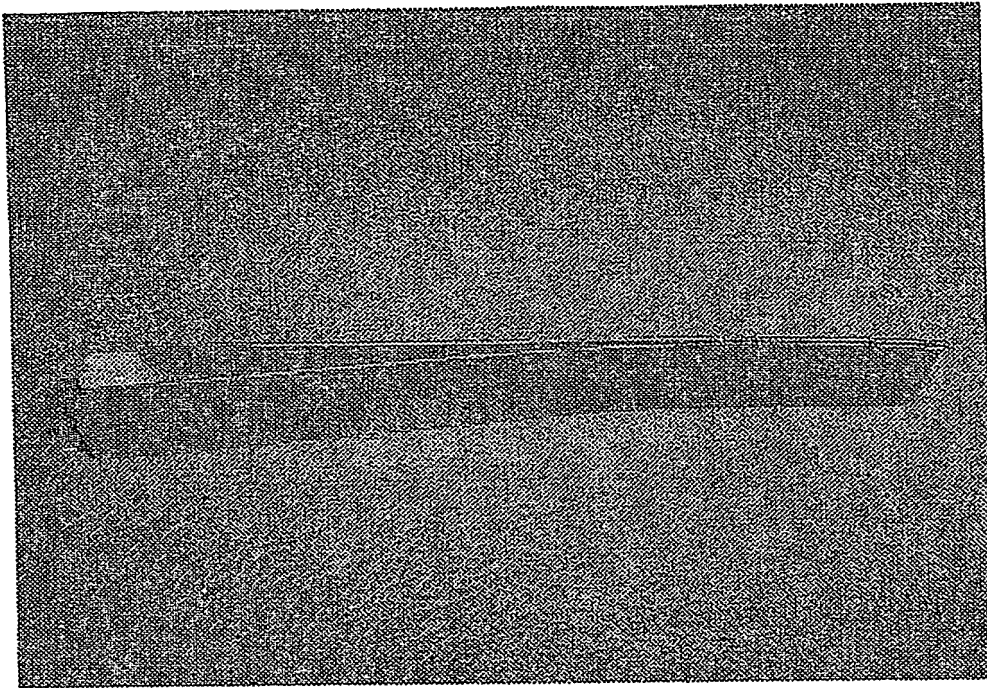


FIGURE 3

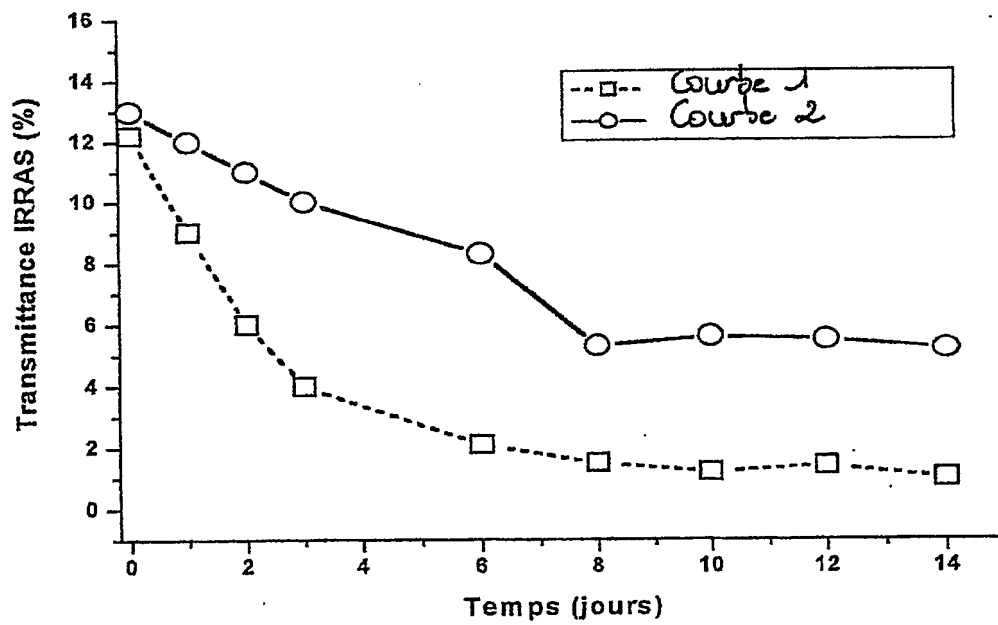


FIGURE 6

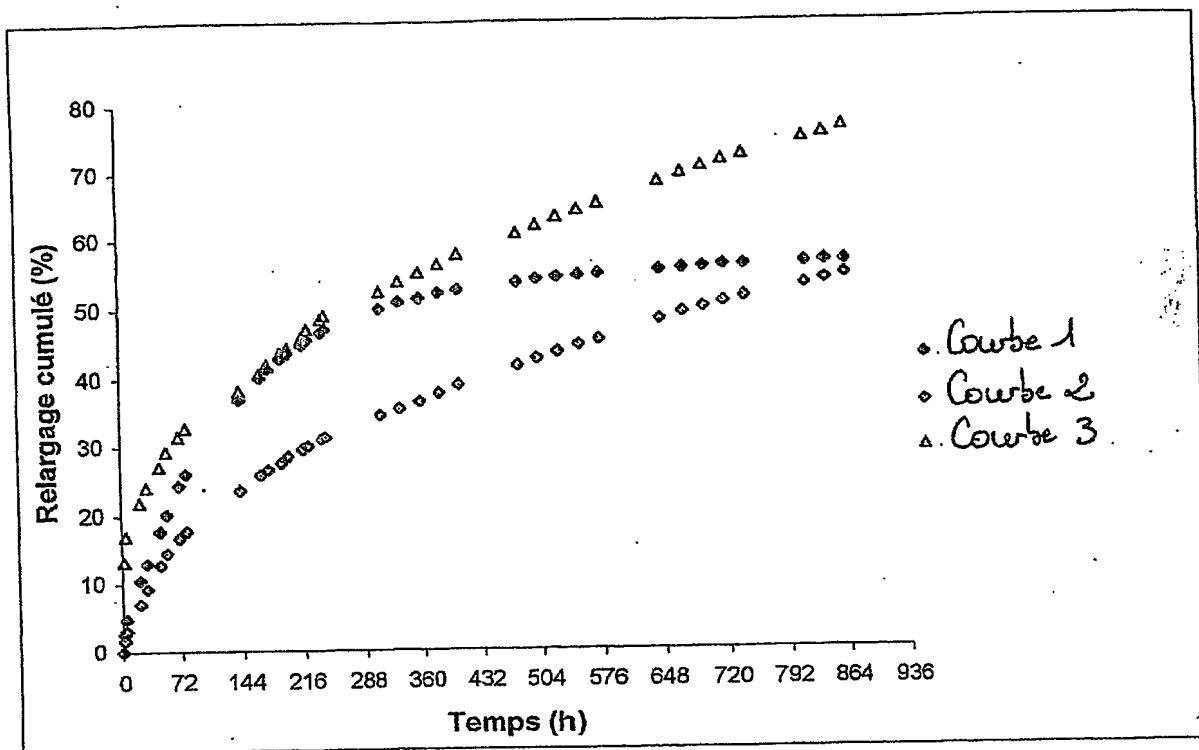


FIGURE 4

4/4

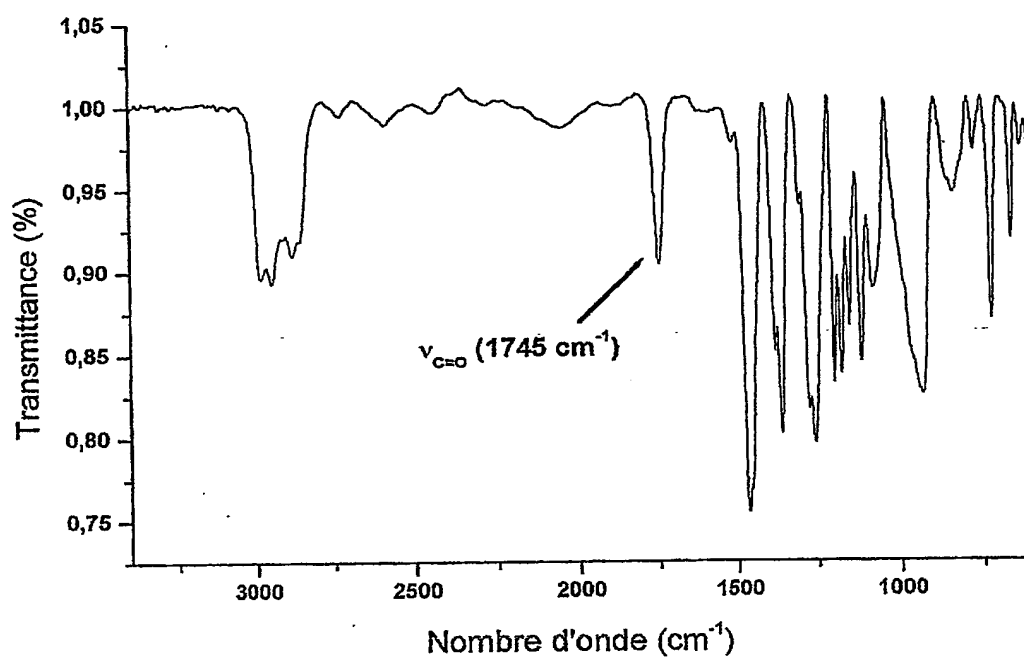


FIGURE 5

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1. / 1.  
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		B 14144.3 SL (BD 1445)	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		02 10 565	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) PROCÉDE DE SOUDAGE D'UNE SURFACE POLYMERE AVEC UNE SURFACE CONDUCTRICE OU SEMI - CONDUCTRICE ET SES APPLICATIONS.			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE 31/33 rue de la Fédération 75752 PARIS 15ème			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
<b>Nom</b>		BUREAU	
<b>Prénoms</b>		Christophe	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	24 , rue de la liberté	
	<b>Code postal et ville</b>	92150	SURESNES
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>Nom</b>		CHARLIER	
<b>Prénoms</b>		Julienne	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	10 , Résidence Les Quinconces	
	<b>Code postal et ville</b>	91190	GIF -SUR-YVETTE
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>Nom</b>			
<b>Prénoms</b>			
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>		
	<b>Code postal et ville</b>		
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) PARIS LE 26 Août 2002 P. AUDIER 422-5/002			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**